

DERWENT-ACC-NO: 2000-057788

DERWENT-WEEK: 200008

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical information recording medium
- having a recording layer ,which contains the
basic dye, in which a basic heterocyclic ring group is
bound to aniline group-residue, through a bond chain

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON KAYAKU KK[NIPK]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0063891 (March 2, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 11314460 A		November 16, 1999	N/A
010	B41M	005/26	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 11314460A	N/A	
1999JP-0048932	February 25, 1999	

INT-CL (IPC): B41M005/26, C09B023/00 , G11B007/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11314460A

BASIC-ABSTRACT:

Medium has a recording layer, which contains the basic dye,
in which a basic
heterocyclic ring group is bound to aniline group-residue,
through a bond
chain.

USE - The medium has the recording layer, contg. organic
dye and is suitable as
the write-once-read-many (WORM) type medium.

ADVANTAGE - The medium is suitable for the high-density recording, utilizing the diode lasers, having shorter oscillating wavelengths, and can be made easily, utilizing the dye, having excellent solubility in solvent.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: OPTICAL INFORMATION RECORD MEDIUM RECORD LAYER
CONTAIN BASIC DYE

BASIC HETEROCYCLE RING GROUP BOUND ANILINE
GROUP RESIDUE THROUGH
BOND CHAIN

DERWENT-CLASS: E23 G06 L03 P75 T03 W04

CPI-CODES: E25-B03; G06-D07; L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B01B1; T03-B01D1; T03-B01D7C; W04-C01B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-016032

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-045125

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-314460

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	Y
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	L
			K
G 1 1 B 7/24	5 1 6	G 1 1 B 7/24	5 1 6
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号	特願平11-48932	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成11年(1999)2月25日	(72) 発明者	北山 靖之 埼玉県大宮市北袋町2-36
(31) 優先権主張番号	特願平10-63891	(72) 発明者	池田 征明 東京都北区志茂3-33-5 プラザ赤羽101号
(32) 優先日	平10(1998)3月2日	(72) 発明者	大西 正男 埼玉県大宮市北袋町2-74
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】

光情報記録媒体

【課題】短波長に発振波長を有する半導体レーザーを用いた高密度記録にも適した光情報記録媒体の開発

【解決手段】塩基性複素環基とアニリン類残基が結合鎖を介して結合している塩基性色素を含有する記録層を有することを特徴とする光情報記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】塩基性複素環基とアニリン類残基が結合鎖を介して結合している塩基性色素を含有する記録層を有することを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】塩基性複素環基が4級窒素原子を有する塩基性複素環基である請求項1に記載の光情報記録媒体。

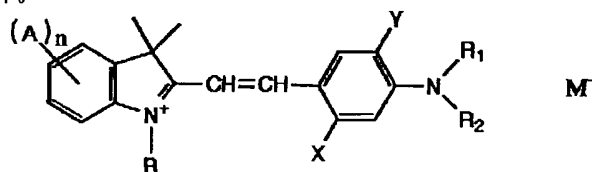
【請求項3】4級窒素原子を有する塩基性複素環基がインドレニン環基又はナフトインドレニン環基である請求項2に記載の光情報記録媒体。

*【請求項4】結合鎖がアニリン類残基のp位に結合している請求項1ないし3のいずれか一項に記載の光情報記録媒体。

【請求項5】結合鎖がアゾ結合基又はビニル結合基である請求項1ないし4のいずれか一項に記載の光情報記録媒体。

【請求項6】塩基性色素が、下記式(1)

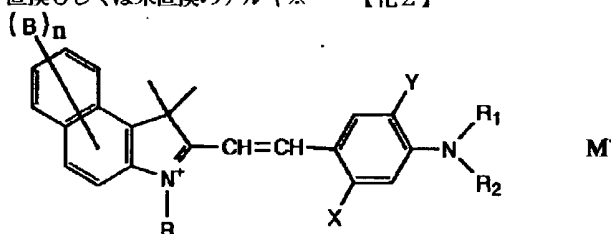
【化1】



(式(1))においてAは水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、アシル基または置換もしくは未置換のアルコキシ基を表し、nは1から4の整数を表し、Rは水酸基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換もしくは未置換のアルケニル基または置換もしくは未置換のアルキル基を表し、Xは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、ホルミルアミノ基、置換もしくは未置換のアルキル

※ルカルボニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を表し、Yは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基またはハロゲン原子を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基または置換もしくは未置換のアリール基を表し、Mはアニオンを表す。)、または下記式(2)

【化2】



(式(2))においてBはそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、アシル基または置換もしくは未置換のアルコキシ基を表す。又、式(2)においてR、R₁、R₂、X、Y、M、nは前記と同じ。)で表される化合物である請求項1の光情報記録媒体。

【請求項7】X及びYの少なくとも一方が、水素原子以外の置換基を有する化合物である請求項6に記載の光情報記録媒体。

【請求項8】R₁、R₂の少なくとも一方が、置換もしくは未置換のアリール基である請求項6または7に記載の光情報記録媒体。

【請求項9】塩基性色素が、波長520～600nmの範囲内に極大吸収を有する化合物である請求項1ないし8のいずれか一項に記載の光情報記録媒体。

【請求項10】1重項酸素クエンチャーを記録層中に含★50

★有することを特徴とする請求項1ないし9のいずれか一項に記載の光情報記録媒体。

【請求項11】記録層上に金属反射層および保護層を有し、該金属反射層が金、銀およびアルミニウムのうちのいずれかを主成分とし、該保護層が紫外線硬化型樹脂からなることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか一項に記載の光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光情報記録媒体に関するものであって、特に有機色素を含有する記録膜を有する書き込み可能な追記型の光情報記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】光情報記録媒体は、一般に記憶容量が大きく、しかも記録または再生が非接触で行われる等、優れた特徴を有することから広く普及するに至っている。

【0003】現在の追記型の光ディスク（例えばWORM、CD-R）では記録膜の微小面積にレーザーを集光させ、記録膜にピットを形成し、ピット部とピットが形成されていない部分の反射光量もしくは透過光量の違いによって再生を行うようにしている。そして、この追記型の光記録媒体の記録膜に有機色素が用いられていることは一般によく知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、今後情報量の増大に伴い半導体レーザーの波長を現行よりも短くし、高密度記録を行う試みがなされるに至った。従来より追記型の光記録媒体に用いられているシアニン色素では、高密度記録に用いられるレーザーの波長である635～650nmの付近には十分な反射率と吸収をもたず十分な感度が得られないという問題が生じている。また近年、コストダウンのために光記録媒体製造時の記録層溶液をリサイクルする動きが活発となっており、溶剤に対する溶解度が高い色素が好ましく、色素自体の製造が容易であることや、モル吸光係数が高く、製膜性が優れていること、耐光性に優れること等の性質を有する色素が求められている。本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は短波長に発振波長*

*を有する半導体レーザーを用いた高密度記録にも適し、感度が高く溶剤への溶解性に優れた光情報記録媒体を提供することにある。

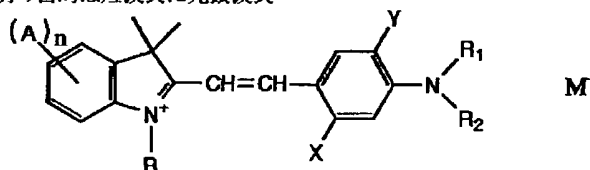
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意努力した結果、本発明を完成した。すなわち本発明は、（1）塩基性複素環基とアニリン類残基が結合鎖を介して結合している塩基性色素を含有する記録層を有することを特徴とする光情報記録媒体、（2）塩基性複素環基が4級窒素原子を有する塩基性複素環基である（1）に記載の光情報記録媒体、

（3）4級窒素原子を有する塩基性複素環基がインドレニン環基又はナフトインドレニン環基である（2）に記載の光情報記録媒体、（4）結合鎖がアニリン類残基のp位に結合している（1）ないし（3）のいずれか一項に記載の光情報記録媒体、（5）結合鎖がアゾ結合基又はビニル結合基である（1）ないし（4）のいずれか一項に記載の光情報記録媒体、（6）塩基性色素が、下記式（1）

【0006】

【化3】

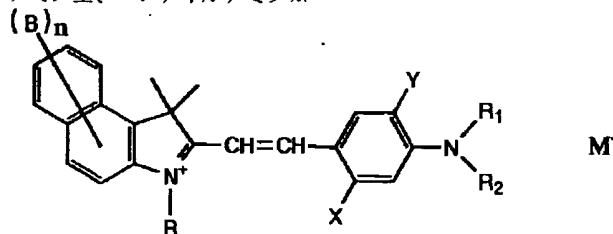


【0007】（式（1）においてAは水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、アシル基または置換もしくは未置換のアルコキシ基を表し、nは1から4の整数を表し、Rは水酸基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換もしくは未置換のアルケニル基または置換もしくは未置換のアルキル基を表し、Xは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、ホルミルアミノ基、置換もしくは未置換のアルキルカルボニルアミノ基、ベンゾイルアミノ※

※基またはハロゲン原子を表し、Yは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基またはハロゲン原子を表し、R1、R2はそれぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基または置換もしくは未置換のアリール基を表し、Mはアニオンを表す。）、または下記式（2）

【0008】

【化4】



【0009】（式（2）においてBはそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、★

★置換もしくは未置換のアリール基、アシル基または置換もしくは未置換のアルコキシ基を表す。又、式（2）に

においてR、R₁、R₂、X、Y、M、nは前記と同じ。))

(7) X及びYの少なくとも一方が、水素原子以外の置換基を有する化合物である(6)に記載の光情報記録媒体、(8) R₁、R₂の少なくとも一方が、置換もしくは未置換のアリール基を有する化合物である(6)または(7)に記載の光情報記録媒体、(9) 塩基性色素が、波長520~600nmの範囲内に極大吸収を有する化合物である(1)ないし(8)のいずれか一項に記載の光情報記録媒体、(10) 1重項酸素クエンチャーを記録層中に含有することを特徴とする請求項1ないし9のいずれか一項に記載の光情報記録媒体、(11) 記録層上に金属反射層および保護層を有し、該金属反射層が金、銀およびアルミニウムのうちのいずれかを主成分とし、該保護層が紫外線硬化型樹脂からなることを特徴とする(1)ないし(10)のいずれか一項に記載の光情報記録媒体、に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の光情報記録媒体は、記録層中に塩基性複素環基とアニリン類残基が結合鎖を介して結合している塩基性色素を含有することを特徴とする。結合鎖としては、例えばアゾ結合やビニル結合があげられる。アニリン類残基はベンゼン骨格に置換基を有していても良いアニリン類で1級、2級、3級の各種アニリンが含まれる。アニリン類残基に結合する結合鎖はアミノ基のp位に結合していることが好ましい。

【0011】本発明で使用する塩基性色素の基本骨格を構成する塩基性複素環基は、窒素原子を複素環基中に有し、その窒素原子が4級化されたものである。複素環基としては、例えばチアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ナフトチアゾール環基、ベンゾイソチアゾール環基、インドレニン環基、ナフトインドレニン環基、ベンゾオキサゾール環基、イミダゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ピリジン環基、ピラジン環基、ピリミジン環基、キノリン環基、キノキサリン環基、キナゾリン環基等があげられるが、インドレニン環基、ナフトインドレニン環基が好ましい。

【0012】本発明で使用する好ましい塩基性色素のとしては、例えば上記一般式(1)または(2)で示される化合物が挙げられる。

【0013】一般式(1)および(2)のA、B、X、Y、R、R₁およびR₂において、未置換のアルキル基としては、例えばC1~C6の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基があげられる。置換アルキル基としては、例えばヒドロキシ置換アルキル基、カルボキシ置換アルキル基、シアノ置換アルキル基、アミノ置換アルキル基、ハロゲン原子置換アルキル基、フェニル置換アルキル基、アルコキシ置換アルキル基、アルコシアルコキシ置換アルキル基、アシルオキシ基置換アルキル基、アミノカルボニルアルキル基、ヘテロ環置換アルキル基、置

換されていても良いアルコシカルボニル置換アルキル基、置換されていても良いアルコシカルボニルオキシ置換アルキル基等があげられる。

【0014】ヒドロキシ置換アルキル基としては、例えば2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシプロピル基等があげられ、カルボキシ置換アルキル基としては、例えばカルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基等があげられ、シアノ置換アルキル基としては、例えば2-シアノエチル基等があげられ、アミノ置換アルキル基としては、例えば2-アミノエチル基等があげられ、ハロゲン原子置換アルキル基としては、例えば2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、2-クロロプロピル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、テトラフルオロプロピル基等があげられ、フェニル置換アルキル基としては、例えばベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基等があげられる。

【0015】アルコキシ置換アルキル基としては、例えば2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-(n)プロポキシエチル基、2-(iso)プロポキシエチル基、2-(n)ブトキシエチル基、2-(iso)ブトキシエチル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル基、3-メトキシプロピル基、4-メトキシブチル基、2-メトキシプロピル基等があげられ、アルコシアルコキシ置換アルキル基としては、例えば2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-エトキシエトキシ)エチル基、2-(2-(n)プロポキシエトキシ)エチル基、2-(2-(iso)プロポキシエトキシ)エチル基、2-(2-(n)ブトキシエトキシ)エチル基、2-(2-(iso)ブトキシエトキシ)エチル基、2-{2-(2-エチルヘキシルオキシ)エトキシ}エチル基等があげられる。

【0016】アシルオキシ基置換アルキル基としては、例えば2-アセチルオキシエチル基、2-プロピオニルオキシエチル基、2-(n)ブチリルオキシエチル基、2-(iso)ブチリルオキシエチル基、2-トリフルオロアセチルオキシエチル基、ベンゾイルオキシエチル基等があげられ、アミノカルボニルアルキル基としては、例えばアミノカルボニルエチル基、アミノカルボニルプロピル基等があげられ、ヘテロ環置換アルキル基としては、例えばフルフリル基、テトラヒドロフルフリル基等があげられる。

【0017】置換されていても良いアルコシカルボニル置換アルキル基としては、例えばメトシカルボニルメチル基、エトシカルボニルメチル基、(n)プロポシカルボニルメチル基、(iso)プロポシカルボニルメチル基、(n)ブトシカルボニルメチル基、(iso)ブトシカルボニルメチル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシカル

ボニルメチル基、フルフリルオキシカルボニルメチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、(n)プロポキシカルボニルエチル基、(iso)プロポキシカルボニルエチル基、(n)ブトキシカルボニルエチル基、(iso)ブトキシカルボニルエチル基、2-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)エチル基、2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-フルフリルオキシカルボニルエチル基等があげられる。

【0018】置換されていても良いアルコキシカルボニルオキシ置換アルキル基としては、例えば2-メトキシカルボニルオキシエチル基、2-エトキシカルボニルオキシエチル基、2-(n)プロポキシカルボニルオキシエチル基、2-(iso)プロポキシカルボニルオキシエチル基、2-(n)ブトキシカルボニルオキシエチル基、2-(iso)ブトキシカルボニルオキシエチル基、2-(2-エチルヘキシルオキシカルボニルオキシ)エチル基、2-ベンジルオキシカルボニルオキシエチル基、2-フルフリルオキシカルボニルオキシエチル基等があげられる。

【0019】A、B、R、R₁ およびR₂ においてアリーール基としては、例えばフェニル基、置換基を持つフェニル基、ナフチル基、置換基を持つナフチル基などがあげられる。フェニル基に結合する置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、メチル基やエチル基等の(C₁-C₄)アルキル基、シアノ基、ヒドロキシ基またはメトキシ基やエトキシ基等の(C₁-C₄)アルコキシ基等があげられる。又、A、B、XおよびYにおいて、ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子があげられる。更に、R、R₁ およびR₂ において、置換もしくは未置換のアルケニル基としては、例えばアリル基、ブテニル基、シンナミル基等のC₃~C₉アルケニル基があげられる。

【0020】XおよびRにおいて、置換もしくは未置換のアルキルカルボニルアミノ基としては、例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、(n)ブチルアミノ基、(iso)ブチルアミノ基、トリフルオロアセチルアミノ基等があげられ、置換もしくは未置換のアルコキシカルボニルアミノ基としては、例えばメトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、(n)プロポキシカルボニルアミノ基、(iso)プロポキシカルボニルアミノ基、(n)ブトキシカルボニルアミノ基、(iso)ブトキシカルボニルアミノ基、ベンジルオキシカルボニルアミノ基、フルフリルオキシカルボニルアミノ基等があげられる。

【0021】A、BおよびYにおいて、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、(n)プロポキシ基、(iso)プロポキシ基、(n)ブトキシ基、(iso)ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等

の(C₁-C₈)アルコキシ基があげられ、これらの基は置換基を有していても良く、例えば2-クロロエトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-(n)プロポキシエトキシ基、2-(iso)プロポキシエトキシ基、2-(n)ブトキシエトキシ基、2-(iso)ブトキシエトキシ基、2-ベンジルオキシエトキシ基、2-フルフリルオキシエトキシ基、2-テトラヒドロフルフリルオキシエトキシ基、テトラヒドロフルフリルオキシ基等があげられる。又、nは1から4の整数を表し、好ましくは1又は2である。

【0022】Mのアニオンとしては、例えば有機酸アニオン、無機アニオン、遷移金属錯体アニオン等があげられる。有機酸アニオンとしては、例えば酢酸イオン、乳酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、プロピオン酸イオン、安息香酸イオン、シュウ酸イオン、コハク酸イオン、ステアリン酸イオン等の有機カルボン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ナフタレンモノスルホン酸イオン、クロロベンゼンスルホン酸イオン、ニトロベンゼンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、エタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等の有機スルホン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、ブチルトリフェニルホウ酸イオン等の有機ホウ酸イオン等があげられ、好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン等のハロゲンアルキルスルホン酸イオンもしくはアルキルアリーールスルホン酸イオンがあげられる。

【0023】遷移金属錯体アニオンとしてはベンゼンジチオール誘導体のNi錯体、ナフタレンジチオール誘導体のNi錯体、エテンジチオール誘導体のNi錯体等があげられる。

【0024】無機アニオンとしては、例えばフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等のハロゲンイオン、チオシアン酸イオン、6フッ化アンチモン酸イオン、過塩素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、硝酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、モリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、チタン酸イオン、バナジン酸イオン、リン酸イオン、ホウ酸イオン等があげられ、好ましいものとしては、過塩素酸イオン、ヨウ素イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン等の比較的分子量の大きいイオンがあげられる。

【0025】本発明で使用する塩基性色素は有機又は無機のアニオンを有する。アニオンは特に制限ないが、塩基性色素が実質的に水に不溶性であることが好ましく、従って、塩基性色素を実質的に水不溶性にするようなアニオンが好ましい。好ましいアニオンとしては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホ

10

20

30

40

50

ン酸イオン等のハロゲンアルキルスルホン酸イオンもしくはアルキルアリースルホン酸イオン、過塩素酸イオン、ヨウ素イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン等の比較的分子量の大きいイオンがあげられる。

【0026】一般式(1)および(2)の好ましいものは、例えば置換基として、A、Bにおいては水素原子、ハロゲン原子(塩素原子またはフッ素原子)、(C₁~C₄)アルキルアルキル基が好ましく、置換位置は一般式(1)では5位が好ましく、一般式(2)については6位が好ましい。尚、置換位置はインドリン骨格の窒素原子を1番として左回りに番号を付けたものである。

【0027】Rにおいては、(C₁~C₄)アルキル基、水酸基、アリール基、(C₂~C₄)アルキルカルボニルアミノ基が好ましく、R₁およびR₂においては、(C₁~C₆)アルキル基、ヒドロキシエチル基、シアノエチル基、クロロエチル基、フェニルアルキル基、(C₂~C₈)アルコキシアルキル基、アリール基、アリル基が好ましい。特に、R₁及びR₂の少なくとも一方に置換及び未置換のアリール基を有すると耐光性の向上が見られ更に好ま⁴)アルコキシフェニル基、(C₁~C₄)アルキルフェニル基等があげられる。

【0028】又、Xにおいては、水素原子、(C₂~C₄)アルキルカルボニルアミノ基、(C₂~C₅)アルコキシカルボニルアミノ基、アルキル基、ホルミルアミノ基、ハロゲン原子(特に塩素原子またはフッ素原子)が好ましく、Yにおいては、(C₁~C₄)アルコキシ基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子(特に塩素原*

*子またはフッ素原子)が好ましい。更に、nは1又は2が好ましい。

【0029】これらの置換基の好ましい組み合わせとしては、Aが水素原子、Rがメチル基、Xが水素原子またはメチル基、Yが水素原子、R₁、R₂がそれぞれ(C₁~C₄)アルキル基、アリール基、ヒドロキシエチル基またはフェニル(C₁~C₃)アルキル基、Mが過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオンまたはヘキサフルオロアンチモン酸イオン、nが1又は2である等の例が挙げられる。

【0030】更にこの組み合わせの具体的な例としては、例えばAが水素原子、Rがメチル基、Xが水素原子、Yが水素原子、R₁、R₂が(C₁~C₄)アルキル基またはアリール基、Mが過塩素酸イオンであ⁴)アルキル基、Mが過塩素酸イオン、nが1であるか、また別の例としてはAが水素原子、Rがメチル基、Xがメチル基、Yが水素原子、R₁が(C₁~C₄)アルキル基、R₂がアリール基、Mが過塩素酸イオンである。

【0031】本発明における一般式(1)で示される化合物の具体例を表1に、一般式(2)で示される化合物の具体例を表2に示すが、これらに限定されるものではない。表1中、TsOはトルエンスルホン酸イオン、Phはフェニル基、Thfはテトラヒドロフラン環を表す。尚、表1中のA、表2中のBにおける番号は置換位置を示す番号であり、インドリン骨格の窒素原子を1番として左回りに番号を付けたものである。

【0032】

表1

No.	A	R	X	Y	R ₁	R ₂	M-
1-1	H	CH ₃	H	H	CH ₃	(p-Ph)OC ₂ H ₅	ClO ₄ -
2	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ Ph	ClO ₄ -
3	5-Cl	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OH	ClO ₄ -
4	5-Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CN	ClO ₄ -
5	H	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	ClO ₄ -
6	H	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	ClO ₄ -
7	5-Cl	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ Ph	TsO-
8	H	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ Cl	ClO ₄ -
9	H	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ Cl	ClO ₄ -
10	H	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OH	ClO ₄ -
11	H	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	ClO ₄ -
12	5-Cl	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	ClO ₄ -
13	5-Cl	CH ₃	NHCOCH ₃	H	C ₂ H ₄ COCH ₃	CH ₂ CH ₂ COCH ₃	ClO ₄ -
14	5-Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ COCH ₃	CH ₂ CH ₂ COCH ₃	ClO ₄ -
15	5-Cl	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	TsO-
16	5-Cl	CH ₃	CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	ClO ₄ -
17	H	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	ClO ₄ -
18	5-Cl	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	TsO-
19	H	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ COCH ₃	CH ₂ CH ₂ COCH ₃	PF ₆ -
20	5-Cl	CH ₃	NHCOCH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	PF ₆ -

11

【0033】

21	5-Cl	CH ₃	NHCOCH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₈ H ₁₇ (n)	PF ₆ -
22	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ Ph	SbF ₆ -
23	5-Cl	CH ₃	NHCOCH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	CH ₂ CH ₂ COOH	PF ₆ -
24	5-COCH ₃	CH ₃	NHCOCH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	CH ₂ CH ₂ CN	PF ₆ -
25	5-COCH ₃	CH ₃	NHCOCH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	CH ₂ CH ₂ NH ₂	PF ₆ -
26	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ Ph	C104-
27	5-CH ₃	CH ₃	NHCOCH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	CH ₂ CH ₂ Ph	PF ₆ -
28	5-Cl	CH ₃	NHCOCH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	SbF ₆ -
29	6-Cl	OH	NHCOCH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃	PF ₆ -
30	H	C ₂ H ₅ OCH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ Ph	C104-
31	5-CH ₃	CH ₃	NHCOCH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	SbF ₆ -
32	5-Cl	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₄ COOCH ₃	CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	BF ₄ -
33	H	CH ₃	NHCOCH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	CH ₂ Thf	C104-
34	H	OH	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C104-
35	H	OH	H	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	PF ₆ -
36	H	CH ₃	NHCHO	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	I-
37	H	C ₂ H ₄ CN	NHCOPh	H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OH	I-
38	H	CH ₃	NHCOCF ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	I-
39	H	CH ₃	NHCOOCH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	C104-
40	H	OH	NHCOOCH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SbF ₆ -

【0034】

41	5-OCH ₃	CH ₃	NHCOOCH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	C104-
42	5-OCH ₃	CH ₃	Cl	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	BF ₄ -
43	5-OCH ₃	CH ₃	F	H	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OPh	I-
44	5-OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	I-
45	5-OCH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	C104-
46	5-CH ₃	CH ₃	H	OC ₄ H ₉ (n)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SbF ₆ -
47	5-Ph	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₂ Cl	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OH	I-
48	5-CH ₃	CH ₃	H	OC ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	I-
49	5-CH ₃	CH ₃	H	OCH ₂ Thf	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	I-
50	5-CH ₃	CH ₃	Cl		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C104-
51	6-Br	OH	CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	CH ₂ CH=CH ₂	PF ₆ -
52	5-Br	CH ₃	CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	Ph	BF ₄ -
53	5-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	PhCH ₃	C104-
54	5-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	TsO-
55	5-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SbF ₆ -
56	5-C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	BF ₄ -
57	5-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	BF ₄ -
58	5-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	TsO-
59	5-Cl, 6-Cl	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OH	C104-
60	5-Cl, 6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C104-

【0035】

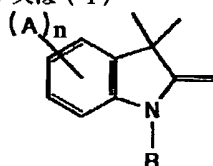
表2

No.	B	R	X	Y	R1	R2	M-
2-1	H	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	C104-
2	H	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OH	C104-
3	H	CH ₃	NHCOCH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SbF ₆ -
4	H	CH ₃	NHCOCH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ Ph	SbF ₆ -
5	6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CN	C104-

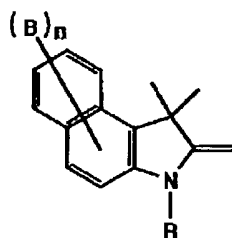
13				14		
6 H	CH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	C104-
7 6-Ph	CH ₃	CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	PF6-
8 6-C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	C104-
9 6-OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	C104-
10 H	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OH	C104-
11 H	CH ₃	NHCOCH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₄ H ₉ (n)	BF ₄ -
12 6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	C104-
13 6-Cl	CH ₃	C ₄ H ₉ (n)	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	PF ₆ -
14 5-Cl	CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C104-
15 6-Cl	CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C104-

【0036】上記一般式(1)又は(2)で表される本
発明の化合物は、式(3)又は(4)

* 【0037】
* 【化5】



(3)

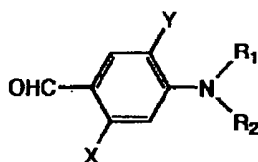


(4)

【0038】で表されるインドリン誘導体と式(5)
【0039】

※ 【化6】

※



(5)

【0040】で表されるベンズアルデヒド誘導体とを溶媒中、好ましくは酢酸中または無水酢酸中もしくは両者の混合溶媒中等の酸性媒体中、0~80℃、好ましくは5~30℃で過塩素酸、ホウフッ化水素酸、p-トルエンスルホン酸等の強酸の存在下、縮合反応させることにより得られる。対イオンを交換する場合はその反応液に、対応する酸もしくはその塩を溶解可能な溶媒、好ましくは無水酢酸もしくは酢酸に溶解して添加するか、一旦取り出した色素をアルコール、DMF、酢酸等の水に可溶性溶媒もしくはそれらと水との混合溶媒中に溶解し、所望のアニオンの酸もしくは塩を添加して塩交換を行う方法により合成することが出来る。

★【0041】本発明の光記録媒体において用いられる化合物は、単独で用いても、また本発明で使用する化合物以外の色素、例えば吸収波長の異なる色素、好ましくは最大吸収波長が670ないし740nmにある有機色素と併用して用いてもよい。このような色素としては、例えばペンタメチンシアニン系色素、スクワリウム系色素、インドアニリン系色素、フタロシアニン系色素、アゾ色素、より好ましくはペンタメチンのシアニン色素、フタロシアニン色素およびアゾ金属キレート色素等があげられる。

【0042】また、読み取り耐久性向上や耐光性向上のため種々の酸化防止剤や紫外線吸収剤、一重項酸素クエ

15

ンチャーを併用してもよい。一重項酸素クエンチャーとしては、例えば一般的なニッケル錯体、銅錯体等の遷移金属錯体やジフェニルアミンのニトロソ化合物、アミニウム系もしくはジイモニウム系化合物（例えば日本化薬製 IRG-002、IRG-022、IRG-023等）があげられる。また、種々の樹脂を併用してもよい。クエンチャーは一般式(1)の化合物1モルに対して、一般的に0.01~10モル、好ましくは0.03~2.0モル使用される。

【0043】本発明の光情報記録媒体は基板上に塩基性複素環基とアニリン類残基が結合鎖を介して結合している塩基性色素、好ましくは一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有する記録層を設けたもので、必要に応じ、反射層、保護層が設けられる。基板としては既知のものを任意に使用することが出来る。例えば、ガラス板、金属板又はプラスチック板もしくはフィルムがあげられ、プラスチックとしてはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、メタクリル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、非晶質ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂等があげられる。基板の形状に付いては、ディスク状、カード状、シート状、ロールフィルム状等種々のものがあげられる。

【0044】ガラスまたはプラスチック基板には記録時のトラッキングを容易にするために案内溝を形成させてもよい。また、ガラスまたはプラスチック基板にはプラスチックバインダーまたは無機酸化物、無機硫化物等の下引き層を設けてもよく、下引層は基板より熱伝導率の低いものが好ましい。

【0045】本発明における記録層は、例えば一般式(1)又は(2)で表される化合物および必要に応じてクエンチャーを公知の有機溶剤、例えばテトラフルオロプロパノール(TFP)、オクタフルオロペンタノール(OPF)、ダイアセトンアルコール、メタノール、エタノール、ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジクロロエタン、イソホロン、シクロヘキサノン等に溶解し、必要に応じて、適当なバインダーを加え、その溶液をスピンコーター、バーコーター、ロールコーター等により基板上に塗布することにより得ることが出来る。その他の方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法もしくは基板を溶液中に漬けるディッピング法によっても得ることができる。

【0046】記録層の膜厚は、0.01 μ m~5 μ m、好ましくは0.02 μ m~3 μ mである。この値が0.01 μ m未満であると、記録感度および反射率が不足し、理想的な記録ができなくなることがある。一方、この値が7 μ mを超えると、記録感度が不足するという不都合が生じることがある。

【0047】本発明の光情報記録媒体には、必要により記録層の下に下引層を、また記録層上に保護層を設ける

16

ことが出来、さらに記録層と保護層の間に反射層を設けることが出来る。反射層を設ける場合、反射層は金、銀、銅、アルミニウム等、好ましくは金、銀もしくはアルミニウムの金属から構成され、単独で使用してもよく、2種以上の合金としてもよい。このものは真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等で成膜される。このような反射層の厚さは、0.02~2 μ mである。反射層の上に設けられることのある保護層は、一般に、紫外線硬化樹脂をスピンコート法により塗装した後、紫外線を照射し、塗膜を硬化させて形成されるものである。その他、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂等も保護膜の形成材料に用いられる。このような保護膜の厚さは、通常、0.01~100 μ mである。

【0048】本発明の光情報記録媒体は、好ましくはDVD-R用に使用される。情報の記録、あるいは画像の形成はレーザー、例えば半導体レーザー、ヘリウムネオンレーザー、He-Cdレーザー、YAGレーザー、Arレーザー等の集光したスポット状の高エネルギービームを基板を通して、もしくは基板と反対側から記録層に照射することにより行われ、情報あるいは画像の読み出しは、低出力のレーザービームを照射することにより、ビット部とビットが形成されていない部分の反射光量もしくは透過光量の差を検出することにより行われる。

【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中、部は特に限定しない限り重量部を表す。

【0050】合成例1

無水酢酸0.08部の溶媒中に5-クロロ-1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリン8.24部を添加し、更にN-(4-エトキシフェニル)-N-メチルアミノ-p-ベンズアルデヒド11.8部を加え、室温にて数分間攪はんする。この液に、60%過塩素酸4.18部を無水酢酸21.6部中に添加した溶液を冷却下注意しながら加え、室温にて攪はんする。その後水2500部を添加し、室温にて一晩攪はん後濾過、320部の水で水洗し、乾燥することによりNo.1-1の化合物を暗赤色結晶として得た。

λ_{\max} 540nm (メタノール) 分解温度 239℃ (TG-DTA)

TFPに対する溶解度: 10wt% モル吸光係数: 8.1×10^4

【0051】合成例2

上記合成例1のアルデヒド誘導体を4-{N-ベンジル-N-メチルアミノ}-2-メチルベンズアルデヒドに変えた以外は同様に合成しNo.1-2の化合物を暗赤色結晶として得た。

17

λ_{\max} 553 nm (メタノール) 分解温度 231℃
(TG-DTA)

TFPに対する溶解度: 12 wt% モル吸光係数:
1.1 × 10⁵

【0052】その他の化合物例についても上記合例1と同様に対応するインドリン誘導体を合成し、それに対応するベンズアルデヒド誘導体を反応させることにより、合成できる。

【0053】実施例1 (記録媒体例)

前記合例1で得られたNo. 1-1の化合物0.08部をテトラフルオロプロパノール4部に溶解し塗布液を得た。この溶液2mlをグローブ付5インチポリカーボネート樹脂基板上にピペットにて滴下し、スピンコーターにて塗布、50℃にて5分間乾燥し、記録層を形成した。塗布膜の最大吸収波長は543nmであった。得られた塗布膜に金をスパッタリング法で成膜し、反射層とした。この塗布基板に中心波長635nmの半導体レーザー光を出力9mWで照射したところ輪郭の明瞭なビットが形成された。更に、この塗布基板を3.8m/sで回転させながら、中心波長635nmの半導体レーザー光で記録周波数1MHzで照射し、評価したところ、反射率45%、C/N比56dbを得た。この塗布膜の保存安定性は60℃X80%RHの条件下で20日以上良好であった。

*

表3 (耐光安定性試験)

色素の残存率 (%)

	初期	5h後	10h後	20h後
試料1-1	100	88	82	72

【0057】

【発明の効果】本発明の光情報記録媒体は、特定の構造の化合物を含有する特定の記録膜を基板上に備える構造としたので、700nm以下のレーザー光に対して、特に635nm付近のレーザー光を使用するDVD-R用として十分な感度及び反射率を有し、又テトラフルオロ※

18

*【0054】実施例2 (記録媒体例)

前記合例2で得られたNo. 1-2の化合物を用い、前記実施例1で行った方法で記録層を形成した。塗布膜の最大吸収波長は528nmであった。得られた塗布膜に実施例1と同様に反射層を設け、中心波長635nmの半導体レーザー光を出力11mWで照射したところ輪郭の明瞭なビットが形成された。更に、この塗布基板を3.8m/sで回転させながら、中心波長635nmの半導体レーザー光で記録周波数1MHzで照射し、評価したところ、反射率62%、C/N比42dbを得た。この塗布膜の保存安定性は60℃X80%RHの条件下で20日以上良好であった。

【0055】実施例3 (耐光安定性試験)

テトラフルオロプロパノール10部に前記実施例1で得られたNo. 1-1の化合物0.1部を溶解し、塗液を作成した。得られた塗液をポリカーボネート基板にスピンコートし、色素膜を作成した。得られた色素膜をスガ試験機製紫外線ロングライフカーボンアーク耐光試験機(ブラックパネル温度63℃)に入れ、基板側から光を照射し、5時間、10時間、20時間で耐光安定性試験を行った。その後、色素の残存率を分光光度計にて測定した。結果を表3に示す。

【0056】

※プロパノール(TFP)等の溶剤に対する溶解度が高く

記録、再生が可能な高密度記録に好適に用いられる。又、この色素は比較的安価であり、更にモル吸光係数が高く、製膜性、耐光性に優れているので、膜厚のコントロールが容易であり、コストを下げるという点からも利用価値が高い。